

Johannes-Gutenberg-Universität

Fachbereich 09: Chemie, Pharmazie, Geographie und Geowissenschaften

Institut für Geowissenschaften

²³⁰Th/U – Datierung eines Speläothems der Marinen Isotopenstadien 9 und 11 aus der Bleßberghöhle in Thüringen

Wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades Bachelor of Science

> Florian Geier Matrikelnummer: 2744515

Erstgutachter: Prof. Dr. Denis Scholz Zweitgutachterin: Dr. Dana Riechelmann

> Sommersemester 2022 Abgabetermin: 01.06.2022

Abstract

Im Zuge des gegenwärtigen Klimawandels gewinnen Rekonstruktionen des vergangenen Klimas zunehmend an Bedeutung, da durch sie klimatische Entwicklungen besser verstanden werden können. Speläotheme bilden ein terrestrisches Archiv, welche mittels der ²³⁰Th/U-Datierung absolut und sehr präzise datiert werden können. Die datierten Wachstumsphasen von Speläothemen liefern unmittelbar Rückschlüsse auf vergangene klimatische Gegebenheiten, da ihr Wachstum von der Tropfwasser- und damit der Niederschlagswasserverfügbarkeit abhängen. Aus diesen Wachstumsphasen lassen sich wärmere und feuchtere Zeiträume abgrenzen (Interglaziale). Der Stalagmit BB2'1 aus der Bleßberghöhle im südlichen Thüringen wurde mit dieser Methode datiert. Sein Wachstum fand in den Interglazialen Marines Isoptenstadium (MIS) 11e-c und MIS 9e statt. Besonders im MIS 11e wurde viel Wachstum des BB2'1 verzeichnet. Im Vergleich mit anderen Klimaarchiven können die klimatischen Bedingungen um die Bleßberghöhle in einen globalen Kontext gesetzt werden. Es zeigt sich, dass das Klima um die Bleßberghöhle an globale, klimatische Veränderungen gekoppelt war und sehr früh auf diese reagierte.

Inhaltsverzeichnis

1	E	Einleitung1					
2	C	Gru	ndlagen	2			
	2.1	1	Speläotheme und ihre Funktion als Klimaarchive	2			
	2.2	2	Die ²³⁰ Th/U-Datierung und ihre Anwendung an Speläothemen	4			
	2.3	3	Die marinen Isotopenstadien 9 und 11	6			
		2.3	.1 Das MIS 9	7			
		2.3	.2 Das MIS 11	8			
3	I	Mat	terial	9			
	3.1	1	Die Bleßberghöhle	9			
	3.2	2	Probe BB2'1	.10			
4	I	Met	thodik	.12			
	4.1	1	Probenaufbereitung	.12			
	4.2	2	Datierung mit dem Massenspektrometer	.15			
	4.3	3	Die Detrituskorrektur	.16			
	4.4	1	Das Altersmodell	.17			
5	I	Erg	jebnisse	.18			
6	I	Dis	kussion und Interpretation	.23			
	6.1	1	Der BB2'1 im MIS 9	.23			
	6.2	2	Der BB2'1 im MIS 10	.26			
	6.3	3	Der BB2'1 im MIS 11	.27			
	6.4	1	Vergleich mit anderen Klimaarchiven	.29			
7	I	Faz	zit	.38			
8	1	Abb	bildungsverzeichnis	.40			
9	-	Tab	ellenverzeichnis	.41			
1()	Lite	eraturverzeichnis	.42			

1 Einleitung

Paläoklimatologische Rekonstruktionen gewinnen zunehmend an Bedeutung. Sie helfen das Klima und seine Entwicklungen in der Vergangenheit besser zu verstehen. Dies hilft auch das gegenwärtige und zukünftige Klima, vor allem in Hinblick auf die gravierende Rolle des Klimawandels, besser einzuschätzen und mögliche Entwicklungen zu beurteilen.

Um solche Analysen des vergangenen Klimas durchzuführen, werden Archive benötigt, die frühere klimatische Bedingungen widerspiegeln. Zu den klassischen Klimaarchiven zählen Eisbohrkerne, Baumringe oder auch marine Sedimentbohrkerne. In den letzten Jahrzehnten gewinnen Speläotheme zunehmend als Archive an Bedeutung. Sie können eine hohe und kontinuierliche Auflösung aufweisen, sind geographisch weit verbreitet und können in Höhlen geschützt und ohne große äußere Einflüsse wachsen (Henderson, 2006; Scholz et al, 2014). Zudem können sie durch Datierungsmethoden sehr präzise und absolut datiert werden. Mit der ²³⁰Th/U-Datierung kann eine hohe Reichweite der Alter, bis etwa 600.000 Jahre, berechnet werden (Scholz und Hoffmann, 2008). Dadurch eignen sie sich hervorragend, um weltweit hoch aufgelöste Analysen des Paläoklimas durchzuführen.

In dieser Arbeit wird ein Speläothem aus der Bleßberghöhle in Südthüringen untersucht, welcher im Marinen Isotopenstadium 11 (etwa 430-365 ka vor heute) und im Marinen Isotopenstadium 9 (etwa 335-280ka vor heute) gewachsen ist. Mittels der ²³⁰Th/U-Datierung wurden Alter verteilt über die Probe bestimmt und für diese wurde dann mittels eines R-Skripts ein Altersmodell über die gesamte Probe berechnet. Daraus kann rekonstruiert werden mit welcher Geschwindigkeit der Speläothem in welchen Zeiten der MIS 11 und 9 gewachsen ist. Dies hilft besser zu verstehen, wann welche klimatischen Bedingungen geherrscht haben, da das Wachstum an diese gekoppelt ist (Fairchild und McMillan, 2007). Hierzu werden auch Daten anderer Paläoklimaarchive der MIS 11 und 9 zum Vergleich herangezogen.

2 Grundlagen

2.1 Speläotheme und ihre Funktion als Klimaarchive

Speläotheme sind sekundäre Mineralablagerungen, die in Höhlen entstehen (Fairchild et al., 2006). Sie treten typischerweise in Höhlen mit karbonathaltigem Ausgangsgestein, wie in Karstsystemen, auf. Voraussetzung für die Bildung von Speläothemen ist ein hoher CO₂-Partialdruck (pCO₂) im Boden, der durch Wurzelatmung und die Zersetzung von organischem Material bedingt ist. (Fairchild und Baker, 2012). Tritt Sickerwasser in diesen Boden mit hohem pCO₂ ein, bildet sich Kohlensäure (Gleichung 1). Kommt diese in Kontakt mit dem karbonatreichen Grundgestein, wird Calciumcarbonat im Wasser gelöst (Gleichung 2).

(1) $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$ (2) $H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-1}$

Im Sickerwasser stellt sich nun ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem Calciumion Ca²⁺ und dem Hydrogencarbonat-Ion HCO₃⁻ ein (Scholz und Hoffmann, 2008). Dieses hängt ab von dem pCO₂, der Temperatur und ob die Lösung in einem geschlossenen oder offenen System stattfindet. Verschiebt sich das Gleichgewicht durch einer dieser Faktoren kann es zur Ausfällung von Ca[CO₃] kommen. Meistens in Form von Kalzit, manchmal auch als Aragonit. Der pCO₂ in der Höhle ist zwar höher als der atmosphärische, doch niedriger als in der Bodenzone, durch die das Wasser sickert. Dadurch kommt es beim Eintritt in die Höhle zur Entgasung des im Wasser gelösten CO₂ (Kaufmann, 2003). Dies hat zur Folge, dass das Wasser an Ca[CO₃] übersättigt ist und Kalzit ausgefällt wird (Gleichung 3). So kommt es zur Bildung der Speläotheme.

(3) $Ca^{2+} + 2HCO_3 \rightarrow CO_2 \uparrow + CaCO_3 \downarrow + H_2O$

Es können unterschiedliche Formen von Speläothemen entstehen, welche von der Quelle des Sickerwassers abhängen. Es gibt zwei Arten von Speläothemen, die durch eine Quelle aus Tropfwasser entstehen und sich senkrecht zum Wachstumsuntergrund ausbilden (Fairchild und Baker, 2012). Das Tropfwasser bildet hier die Wachstumsquelle, aus welcher immer wieder erneut Kalzit ausgefällt wird. Wachsen diese an der Höhlendecke nennt man sie Stalaktiten und wachsen sie am Höhlenboden nennt man sie Stalagmiten. Trifft ein Wassertropfen auf das Gestein, kommt es zur Entgasung von CO₂ und zur Ausfällung von Kalzit (Kaufmann, 2003). Im Zentrum des Tropenaufschlags ist diese Ausfällung und damit das Wachstum am größten. So wachsen die Stalagmiten durch ständiges Tropfen immer weiter an. Als *Flowstones* werden Ablagerungslagen am Boden oder an der Wand der Höhle bezeichnet, die von einem dauerhaft fließendem Wasserfilm bedeckt sind. Aus diesem ebenfalls CaCO₃-übersättigtem Wasser werden die Ablagerungen ausgefällt (Fairchild et al., 2006).

Die Form und Ausprägung der Speläotheme hängt somit auch von der Menge und Verfügbarkeit von Wasser ab (Dreybrodt, 1999). Dies und auch die Faktoren, die die Ausfällung von Kalzit beeinflussen, pCO₂ und Temperatur, sind alles klimaabhängige Faktoren und daher mit der Grund dafür, dass sich aus dem Wachstum von Speläothemen Rückschlüsse auf das Paläoklima ziehen lassen. Isotope liefern hier zusätzliche Informationen. Die stabilen Sauerstoffisotope beispielsweise liefern Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Tropfwassers in der Höhle und somit auf die damals vorherrschenden Niederschlags- und Temperaturbedingungen. Stabile Kohlenstoffisotope geben Informationen zu klimabedingten Veränderungen der Vegetation (McDermott, 2004). Spurenelemente hingegen können beispielsweise Hinweise auf Flutungsereignisse oder Klimaschwankungen geben (Boyd, 2015).

Ein weiterer Grund für ihre Eignung als Archive ist, dass man sie sehr genau und absolut datieren kann (Henderson, 2006). Man kann das Alter mit Hilfe von radiometrischen Datierungsmethoden einem absoluten Kalenderjahr vor der heutigen Zeit zuordnen (Fairchild und Baker, 2012). Das gibt ihnen einen enormen Vorteil gegenüber anderen Archiven, welche indirekt datiert werden, indem beispielsweise jährlich auftretende Lagen gezählt werden, um das Alter zu bestimmen. Zudem sind sie geographisch weit verbreitet und können global Informationen liefern (Wong und Breecker, 2015). Ihre Wachstumslagen bilden sich zudem sehr kontinuierlich und zeigen eine sehr hohe zeitliche Auflösung auf (Henderson, 2006). Zudem sind diese meist sehr gut erhalten, was durch ihr Wachstum in Höhlen bedingt wird (Scholz et al., 2014). Dort können sie wachsen, ohne dass es zu nachträglichen Veränderungen durch Erosion oder Diagenese kommt. Sie bleiben also in einem geschlossenen System. Wäre das nicht der Fall, würde dies ihre hohe Auflösung beeinträchtigen und somit die Datierung beeinflussen.

3

In der Dendrochronologie beispielsweise werden Jahresringe von Bäumen gezählt, um das Alter zu bestimmen. Die Bäume können somit nur bis zu ihrem eigenen Alter als Archiv dienen und sind somit zeitlich stark begrenzt, da das Alter von Bäumen nicht über das Holozän hinaus reicht. Somit haben Speläotheme mit ihrer Datierungsreichweite bis etwa 600.000 Jahre (Scholz und Hoffmann, 2008) auch zeitlich gesehen ein hohes Potential.

All diese Faktoren machen sie zu hervorragenden potenziellen Klimaarchiven, mit welchen sich Klimasignale und -schwankungen in der Vergangenheit besser verstehen und rekonstruieren lassen.

2.2 Die ²³⁰Th/U-Datierung und ihre Anwendung an Speläothemen

Die ²³⁰Th/U-Datierung basiert auf der Ungleichgewichtsmethode der Uranzerfallsreihe von ²³⁸U zu stabilem ²⁰⁶Pb (Abb. 1). Dazwischen liegt eine Reihe von Tochternukliden mit unterschiedlichen Halbwertszeiten. ²³⁸U besitzt eine Halbwertszeit von T_{1/2} = 4.4683 × 10⁹ Jahren (Jaffey et al., 1971). Die Tochternuklide ²³⁴U und ²³⁰Th sind die langlebigsten Tochternuklide und die ausschlaggebenden für die Datierung (Dorale et al., 2004). Die Halbwertszeit von ²³⁸U ist um mindestens vier Größenordnungen höher als die von allen seinen Tochternukliden. Dadurch nähert sich die Zerfallsreihe einem säkularen Gleichgewicht an. Das bedeutet, dass sich die Radioaktivität der langlebigen Tochternuklide ²³⁴U und ²³⁰Th mit der Zeit der Aktivität des Mutternuklids annähert, bis sie als nahezu identisch gelten. Dies ist aber nur im geschlossenen System der Fall. Externe Prozesse, wie beispielsweise Fraktionierungsprozesse, können das System stören und es liegt kein säkulares Gleichgewicht mehr vor (Richards und Dorale, 2003).



Abbildung 1: Zerfallsreihe von ²³⁸U zu ²³⁰Th mit jeweiligen Halbwertszeiten, verändert nach Scholz und Hoffmann, 2008.

Zur Einlagerung von Uran in Speläotheme kommt es dadurch, dass es in seiner natürlich vorkommenden Form als Uranyl-Ion (UO₂²⁺) und seinen Komplexen sehr wasserlöslich ist

(Richards und Dorale, 2003). So gelangt es gelöst im Sickerwasser in die Höhle und wird in den ausgefällten Kalzit eingebaut. Thorium hingegen kommt in natürlicher Form meistens als Th⁴⁺ vor. Es kommt im Wasser zur Ausfällung oder zur Absorption durch andere Partikel. Solche Partikel können anorganischer und organischer Verwitterungsschutt, Tonminerale oder Eisen-(oxy)hydroxide sein. Dadurch sickert es nicht gelöst im Wasser durch den Boden in die Höhle und wird auch nicht mit in den ausgefällten Kalzit eingebaut. Das hätte zur Folge, dass das säkulare Gleichgewicht in den Speläothemen nicht mehr gegeben ist. Sobald es im Kristallgitter eingebaut ist, fängt das Uran an mit der Zeit zu Thorium zu zerfallen (Boyd, 2015). So kann über das gemessene Verhältnis von Uran zu Thorium das Alter bestimmt werden.

Für die problemlose Datierung müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: das initiale ²³⁰Th in den Speläothemen muss gleich Null sein und das System muss nach Ablagerung geschlossen bleiben (Scholz und Hoffmann, 2008). Ist dies der Fall, kann das Alter über folgende Gleichung nach Ivanovich und Harmon (1992) berechnet werden:

(4)
$$\left(\frac{^{230}Th}{^{238}U}\right)(t) = (1 - e^{(\lambda_{230}t)}) + \left(\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)(t) - 1\right)\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}(1 - e^{(-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t)})$$

 $\binom{2^{30}Th}{2^{38}U}(t)$ und $\binom{2^{34}U}{2^{38}U}(t)$ beschreiben die Aktivitätsverhältnisse zum Zeitpunkt der Messung. λ_x ist die Zerfallskonstante des jeweiligen Nuklids. Sie ist gegeben durch $\lambda = \ln(2)$ / T_{1/2}. Ist eine dieser beiden Bedingungen jedoch nicht erfüllt, kommt es bei der Altersberechnung zu einem verfälschten Ergebnis, da die Gleichung nur funktioniert, wenn ²³⁰Th_{init.} = 0. Da das initiale ²³⁰Th jedoch normalerweise nie gleich Null ist, muss eine Korrektur vorgenommen werden, welche im Kapitel *Die Detrituskorrektur* noch erläutert wird.

Für die Messung der Uran-Thorium-Verhältnisse sind zwei Methoden üblich (Scholz und Hoffmann, 2008). Da alle für die Datierung relevanten Nuklide (²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁰Th) über den α-Zerfall zerfallen (Emission von Helium-Kernen) kann über die sogenannte Alpha-Spektrometrie die Anzahl der emittierten α-Partikel gezählt werden. Dies ist möglich, da die Emission dieser Partikel eine spezifische Energie besitzt und so die Anzahl gemessen werden kann. Geeigneter und die für diese Arbeit verwendete Methode ist die Massenspektrometrie. Hier wird das ionisierte Probenmaterial nach Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt und so die Häufigkeiten der unterschiedlichen Nuklide gemessen. Sie

hat den Vorteil, dass sie präziser messen kann und weniger Probenmasse für sie benötigt wird. Das Verfahren wird im Kapitel *Datierung mit dem Massenspektrometer* noch genauer erläutert.

2.3 Die marinen Isotopenstadien 9 und 11

Das Klima des letzten Drittel des Quartärs, also etwa die letzten 800.000 Jahre ist geprägt durch einen Wechsel von glazialen (kalten) Zeiten und interglazialen (warmen) Zeiten (Lang und Wolff, 2011). Glaziale sind durch die Erscheinung von großen Eisschilden auf der Nordhalbkugel geprägt, was unter anderem bedeutenden Einfluss auf den Meeresspiegel, die globale Temperatur oder die globale Niederschlagsmenge nimmt. In Glazialen, in welchen geringere Temperaturen herrschen, ist mehr Wasser in den Eisschilden gespeichert, wodurch auch weniger Wasser in der Atmosphäre vorhanden ist. Daher zeichnen sie sich im Gegensatz zu Interglazialen durch geringere Temperaturen und geringere Niederschlagsmengen aus. Diese Variabilität spiegelt sich beispielsweise in den Sauerstoffisotopen-Verhältnissen in biogenen Karbonaten aus marinen Bohrkernen wider (Brennan et al., 2013). Aus solchen Messungen können die abwechselnden Stufen, die marinen Isotopenstadien (MIS), rekonstruiert werden (Abb. 2). Hierbei repräsentiert die erste Stufe ein Interglazial, womit alle ungerade nummerierten Stufen ein Interglazial und alle gerade nummerierten Stufen ein Glazial darstellen (Railsback et al., 2015).



Abbildung 2: Die MIS der letzten 800.000 Jahre benthischer δ^{18} O-Gehalt und atm. CO₂-Gehalt, MIS 11-9 rot markiert, verändert nach Yin und Berger, 2012.

2.3.1 Das MIS 9

Das MIS 9, ein Interglazial, umfasst die Zeit von etwa 335-280 ka vor heute (Regattieri et al., 2018). Es ist durch den höchsten CO₂-Gehalt (300 ppm) und den höchsten CH₄-Gehalt (780 ppb) in der vorindustriellen Zeit geprägt (Petit et al., 1999), welche etwa mit den Werten um 1900 vergleichbar sind (Abb. 3). Das MIS 9 ist auch eines der wärmsten Interglaziale, vor allem zu Beginn des Stadiums (Błaszczyk et al., 2021), zu der Zeit, in der auch die Treibhausgase ihr Maximum im MIS 9 erreichen.



Abbildung 3: Atmosphärischer CH₄- und CO₂-Gehalt des MIS 9 verglichen mit Maximalwerten aus dem vorindustriellen Holozän (rot) aus Ruddimann, 2007.

Das MIS 9 wird zudem in fünf Unterstufen unterteilt (Railsback et al., 2015). Hierbei werden die MIS zusätzlich nach den unterschiedlichen Höhen und Tiefen des benthischen δ^{18} O-Gehalts unterteilt (Abb. 4). 9a, 9c und 9e stellen die Phasen mit relativ niedrigem benthischen δ^{18} O-Gehalt dar und 9b und 9d Phasen mit einem relativ hohen Gehalt.

2.3.2 Das MIS 11

Das marine Isotopenstadium 11, ebenfalls ein Interglazial, umfasst ungefähr die Zeit von 430-365 ka vor heute (Railsback et al., 2015). Zu Beginn des MIS 11, erreichen die Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre ihr Maximum innerhalb dieses MIS. Dieses liegt beim CO₂-Gehalt bei 275 ppm und beim CH₄-Gehalt bei 680 ppb (Augustin et al., 2004). Das MIS 11 wird auch als Analog zum Holozän angesehen, da beide zu Zeiten einer niedrigen Exzentrizität der Erdumlaufbahn stattfinden (Loutre und Berger, 2003). Auch das MIS 11 wird in die Unterstufen a-e unterteilt, wobei auch a,c und e die Tiefphasen des benthischen δ^{18} O-Gehalts repräsentieren und b und d die Hochphasen (Railsback et al., 2015; Abb. 4).

Zu den bekannten untersuchten Klimaarchiven des MIS 11 und MIS 9 zählen ein Eisbohrkern aus der Antarktis (Jouzel et al., 2007), Analysen von benthischem δ^{18} O-Gehalt von mehreren global verteilten Probeentnahmestellen (Lisiecki und Raymo, 2005), Untersuchungen von Speläothemen in Norwegen (Berstad et. al., 2002) und in China (Cheng et al., 2016), Untersuchungen eines Kalzitgangs in Nevada (Landwehr et al., 2011), sowie Messungen von Treibhausgaskonzentrationen (Petit et al., 1999; Siegenthaler et al., 2005).



Abbildung 4: Unterstufen der MIS 11-9, verändert nach Railsback et al., 2015

3 Material

3.1 Die Bleßberghöhle

Die Bleßberghöhle liegt in Zentraleuropa, mitten in Deutschland, im südlichen Thüringen (50.43° N, 11.02° E) (Abb. 5). Sie liegt etwa acht Kilometer östlich von der thüringischen Stadt Eisfeld und auf etwa 865 Meter über NN. Sie entstand in der Trias im Kalkstein und liegt NW-SE orientiert (Breitenbach et al., 2019). Über der Höhle liegen etwa 12-50 Meter Kalkstein aus dem mittleren und unteren Muschelkalk. Die Höhle wurde im Jahr 2008 beim Bau eines ICE-Tunnels entdeckt. Bei der Entdeckung hielt man das Höhlensystem zuerst für ein Loch, welches man anfing mit Beton zuzuschütten. Bis klar wurde, dass es sich um ein größeres System handelt, wurde jedoch schon so viel Beton eingeführt, dass das Höhlensystem dauerhaft zerstört wurde. Seitdem ist die Höhle auch regelmäßig geflutet.



Abbildung 5: Lage der Bleßberghöhle als roter Stern in Europa (bearbeitet nach StepMap, 2017) (links); Lage der Bleßberghöhle als roter Stern in Südthüringen aus Breitenbach et al., 2019 (rechts)

Die Jahresdurchschnittstemperatur in Umgebung der Höhle beträgt 7,8°C und die durchschnittliche Jahresniederschlagsmenge beträgt 663,5 mm. Die Klimadaten stammen von der Wetterstation des DWD in Meiningen, was etwa 40-50 km nordwestlich der Höhle liegt. Nach der modernen Köppen-Geiger-Klimaklassifikation liegt die Höhle im Bereich Dfb (kontinentales Klima, keine Trockenzeit, warmer Sommer) nahe an der Grenze Cfb (gemäßigtes ozeanisches Klima, keine Trockenzeit, warmer Sommer) (Peel et al., 2007). Das macht die Höhle anfällig für Einflüsse von beiden Klimaten (Breitenbach et al., 2019).

3.2 Probe BB2'1

Bei der Probe BB2'1 wird angenommen, dass es sich um einen Stalagmit handelt. Das spitze Ende bildet die ältesten Lagen, die nach oben hin immer jünger werden (Abb. 6). Das Wachstum begann vermutlich in einer Spalte, weshalb das untere Ende eine spitze Form angenommen hat. Das obere Ende weist eine Einkerbung auf, die wie eine Herzform erscheint. Dies könnte dadurch bedingt gewesen sein, dass er beim Wachsen auf ein Hindernis, wie eine undurchdringbare Tonlage, traf. Dadurch bildete er sich außen rum und es entstanden zwei "Herzhälften". Auch verschiedene Tropfquellen könnten zur Ausbildung der Form beigetragen haben. Er ist etwa 23,1 cm lang und an der breitesten Stelle etwa 16,2 cm breit.

Die Probe ist im östlichen Teil der Bleßberghöhle gewachsen. Dieser Teil ist durch den nun gebauten ICE-Tunnel vom größeren westlichen Teil abgeschnitten und nicht mehr begehbar. Zudem zeigt die Probe makroskopische Lamination mit hellen und dunkleren Wachstumslagen (Abb. 6). Die hellen Lagen haben eine hellbraune bis beige Farbe und bestehen aus weniger verunreinigtem Kalzit. Die dunklen Lagen haben eine dunkelbraune bis schwarze Farbe und enthalten vermutlich mehr Organik oder andere Verunreinigungen, welche sich in den Stalagmiten eingebaut haben.



Abbildung 6: Scan der Probe BB2'1

4 Methodik

4.1 Probenaufbereitung

Mittels eines Handbohrers (PROXXON MICROMOT 50/E) mit einem Bohrkopf von 1 mm Größe wurde das Probenmaterial aus dem Handstück entnommen. Hierbei wurde entlang von vierzehn über die gesamte Probe verteilte Stellen gebohrt bis jeweils etwa 50 mg Probenmaterial gewonnen wurden. Die Stellen wurden so gewählt, dass die über die Probe verteilten Alter gut abgedeckt waren. Hierbei war es wichtig darauf zu achten, dass man bei Bohren möglichst innerhalb der Lage bleibt, um so zu verhindern, dass Material von angrenzenden Lagen das Alter der Probe verfälscht. Vor allem Material aus den dunklen Lagen, die Detritus enthalten, war zu vermeiden, um so die Datierung nicht zu beeinflussen. Denn nur mit einer möglichst reinen Probe kann später ein präzises Alter bestimmt werden.

Der nächste Schritt war die chemische Aufbereitung im Labor, bei welcher das in der Probe enthaltene Uran und Thorium getrennt wurden. Es wurden zwei Sätze im Labor bearbeitet. Ein Satz besteht aus sieben Proben des BB2'1, zwei Standards und einer leeren Probe (Blank). So gab es insgesamt zweimal zehn Proben, die alle auf die gleiche Weise behandelt wurden. Bei den beiden Standards handelte es sich um WM1, von welchem 500 µl, und den NG02, von welchem 333 µl verwendet wurden. Beim Standard WM1 handelt es sich um einen *Flowstone* aus der Wilder-Mann-Höhle südlich von Graz in Österreich, der von Meyer et al. (2009) mittels der U/Pb-Methode auf ein Alter von 2,019 +0,037/ -0,069 Ma datiert wurde. Bei NG02 handelt es sich um ein Speläothem, der aus dem Nordgang des Herbstlabyrinthes westlich von Gießen in Westhessen stammt (Dorsten et al., 2007) und dessen Alter bei ungefähr 2,61 ± 0,02 ka liegt (Tabelle 2). Sie dienten als Kontrolle, da bei den Standards das Alter bekannt ist und die leere Probe nach dem Spiken (wird im Folgenden erläutert) ein bekanntes U/Th–Verhältnis besitzt.

Die pulvrigen Proben aus dem BB2'1 wurden mit Wasser und 7N HNO₃ in Teflonbechern in Lösung gebracht. Die beiden Standards waren schon in Lösung und in den Blank wurde auch 7N HNO₃ dazugegeben. Davor und danach wurden sie, wie auch schon die leeren Becher, gewogen. Anschließend wurden alle 10 Proben mit einem Tropfen Spike-Lösung (etwa 0,03 g) versehen. Diese Spike-Lösung enthält die künstlichen Isotope ²³⁶U, ²³³U und ²²⁹Th in einem bekannten Verhältnis (Scholz und Hoffmann, 2008). Diese Isotopenverhältnisse dienen als Referenz und ermöglichen es die Isotopenkonzentrationen

innerhalb der Proben zu berechnen. Anschließend wurden alle Proben erneut gewogen und danach auf der Heizplatte eingedampft, um so ein Gleichgewicht zwischen Probe und Spike zu erreichen (Hoffmann, 2008). Darauf wurde zu den Proben je 500 µl konzentrierte HNO₃, konzentrierte HCl und H₂O₂ gegeben, um die darin enthaltene Organik zu zerstören. Danach wurden die Proben erneut auf die Heizplatte zum Eindampfen gestellt (Abb. 7).

Nach dem Eindampfen wurden die Proben erneut mit 7N HNO₃ gelöst, dann wieder auf die Heizplatte und schließlich für 10 Minuten ins Ultraschallbad gestellt, um die Probe vollständig in Lösung zu bringen. So sind die Proben bereit für die Säulenchemie (Abb. 8).



Abbildung 7: Proben auf der Heizplatte beim Eindampfen

Ziel der chemischen Aufbereitung ist es das in den Proben enthaltene Uran und Thorium voneinander zu trennen, um sie anschließend separat im Massenspektrometer messen zu können. Hierzu wurde das Ionenaustauscher-Harz "AG 1-X8" verwendet. Für jede Probe wurde eine Säule mit 1,5 ml des Harzes gefüllt, welches anschließend mit 6 ml 0,5 N HCl und 3 ml Milli-Q Wasser gespült wurde. Darauf kamen noch zusätzlich 1,5 ml 7 N HNO₃, um sie vollständig für die Probenaufbereitung vorzubereiten.

Anschließend konnten nun die Proben auf die Säulen gegeben werden. Die Säulen wurden zunächst erneut mit 3 ml 7 N HNO₃ gespült. Hierbei wurde das in den Proben enthaltene Calcium ausgespült, welches die Analyse im Massenspektrometer behindern würde. Im nächsten Schritt wurde das Thorium aus der Probe gelöst. Hierzu wurden insgesamt 7,5 ml 8 N HCl dazu gegeben. Um das Uran zu lösen und getrennt aufzufangen, wurden anschließend 6 ml 0,5 N HCl auf die Säulen gegeben.



Abbildung 8: Aufbau der Säulenchemie mit Harz (gelb) in den Säulen

Danach kamen die Proben erneut auf die Heizplatte zum Eindampfen, worauf sie wieder mit 7 N HNO₃ gelöst und in das Ultraschallbad gestellt werden. Um die Proben möglichst gut vom Calcium zu reinigen, wurden schließlich die getrennten Uran- und Thoriumproben wieder zusammengeführt und die Säulenchemie wurde noch einmal durchgeführt.

Nachdem die zum zweiten Mal getrennten Proben erneut eingedampft wurden und wieder mittels 7 N HNO₃, Heizplatte und Ultraschallbad gelöst wurden, wurden diese in Probenröhrchen für den Massenspektrometer umgefüllt. Zuletzt wurden noch 1,99 ml eines 0,1% H₂O/HF Gemisch zugeführt. So kommt man auf eine 0.8 N HNO₃-Lösung, welche im Massenspektrometer verwendet wird. Die HF beugt mögliche Verunreinigungen vor.

4.2 Datierung mit dem Massenspektrometer

Ein Massenspektrometer ist im Wesentlichen aus drei Bestandteilen aufgebaut: einer lonenquelle, einen Analysator und einen Detektor (Gross, 2006). In der Ionenquelle werden die zu analysierenden Teilchen ionisiert und beschleunigt, wonach sie im Analysator nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt werden. Im Detektor werden die Ionenströme schließlich gemessen. Zur Messung der Isotopenverhältnisse von Uran und Thorium wurde der Massenspektrometer Neptune Plus MC-ICP-MS (Multikollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma) von der Firma Thermo Fischer Scientific verwendet (Abb. 9).



Abbildung 9: MC-ICP-MS von Thermo Fischer Scientific im geowissenschaftlichen Institut an der JGU Mainz

In einer ICP-Ionenquelle wird eine Radiofrequenz induktiv an einen Strom aus Argon-Gas gekoppelt (Wieser und Schwieters, 2005). Hierbei wird Energie auf das Argon übertragen, welche ausreicht, um das Gas vollständig zu ionisieren und ein Plasma zu erzeugen. Die gelösten U- und Th-Proben werden zerstäubt und mit Argon versetzt, um anschließend zu dem Plasma dazugegeben zu werden, wo sie fast vollständig ionisiert werden (Goldstein und Stirling, 2003).

Durch ein im Massenspektrometer herrschendes Vakuum werden die Ionen darauf aus dem Plasma ins Innere gesogen und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Im Analysator werden die Ionen dann in einem Magnetfeld nach ihren Masse-Ladungs-Verhältnissen getrennt (Wieser und Schwieters, 2005). Hierbei bewegen sie sich je nach Verhältnis auf unterschiedlichen, festen Bahnen, was es für die Detektoren ermöglicht die einzelnen Ionenströme separat voneinander zu erkennen. Als Detektoren wird üblicherweise eine Kombination aus Faraday-Cups und Ionenzähler verwendet (Scholz und Hoffmann, 2008). Isotope, die eine hohe Häufigkeit aufweisen und damit hohe Ionenstromintensitäten erzeugen, wie ²³⁵U und ²³⁸U, werden von Faraday-Cups gemessen. Isotope, die weniger häufig vorkommen und somit kleinere Intensitäten aufweisen, wie ²³⁰Th und ²³⁴U, werden mit Ionenzählern, wie Sekundärelektronenvervielfachern, gemessen (Hoffmann et al., 2007). Die Größe der Intensitäten bestimmt auch die Größe der Widerstände, die eingesetzt werden, um die Isotopensignale zu messen. Bei kleinen Intensitäten sind höhere Widerstände nötig, um diese schwächeren Signale auch zu detektieren. Die Messungen finden über das Standard-Bracketing-Verfahren statt. Vor und nach einer Messung einer Probe findet die Messung eines Standards mit bekannten Isotopenverhältnissen statt, um den Messvorgang zu kontrollieren (Wieser und Schwieters, 2005). Nach jeder Messung wird Maschine mit einer Waschlösung gewaschen, um Verunreinigungen vor der nächsten Messung zu beseitigen.

Durch die Messung der Masse-Ladungs-Verhältnisse kann die Häufigkeit der unterschiedlichen Isotope erkannt und es können Isotopenverhältnisse berechnet werden. Aus diesen können anschließend mittels der Altersgleichung (Gleichung 4) die Alter der Proben berechnet werden.

4.3 **Die Detrituskorrektur**

Thorium kann in signifikanten Mengen in Speläotheme eingebaut werden, sodass die für die Altersberechnung notwendige Bedingung, dass das initiale ²³⁰Th = 0, nicht mehr erfüllt ist. Dies kann beispielsweise durch Flutungsereignisse geschehen, bei denen Thorium absorbiert an detritische Partikel angeschwemmt und in die Speläotheme eingebaut wird (Richards und Dorale, 2003). Das Ausmaß an eingelagertem ²³⁰Th_{init} kann über die Messung von ²³²Th überprüft werden. ²³²Th ist das am häufigsten vorkommende und

langlebigste Isotop von Thorium und kein Tochternuklid von ²³⁸U. Wird eine große Menge davon gemessen, ist davon auszugehen, dass auch eine signifikante Menge an initialem ²³⁰Th in der Probe vorhanden ist. In diesem Fall geht das Uran-Thorium-Verhältnis nicht mehr nur auf radioaktiven Zerfall zurück. Bei der Altersberechnung wird jedoch davon ausgegangen, dass der Gehalt von Thorium auf den Zerfall von Uran zurückgeht. Ist also initiales ²³⁰Th in der Probe enthalten, wird von einem höheren ursprünglichen Urangehalt ausgegangen und es werden höhere Alter errechnet als die tatsächlichen Alter. Daher muss eine Korrektur vorgenommen werden. Da das normalerweise der Fall ist, wird diese Korrektur standardmäßig durchgeführt. So können korrigierte Aktivitätsverhältnisse und über die Altersgleichung korrigierte Alter errechnet werden. Dies hat zur Folge, dass die Alter wieder jünger ausfallen, aber auch dass die Unsicherheiten der berechneten Alter steigen.

4.4 Das Altersmodell

Das Altersmodell wird mittels der ausgerechneten Alter über ein Skript mit der Software R (R Core Team, 2016) erstellt. Das Skript StalAge_1.0 wurde von Scholz und Hoffmann (2011) speziell für die Altersmodellierung von Speläothemen basierend auf ²³⁰Th/U-Altern entwickelt. Durch Angabe der punktuell bestimmten Alter und deren Fehlergrößen, sowie der gemessenen Tiefe (*distance from top*) erstellt das Programm mittels des Skriptes ein Altersmodell über die gesamte Probe BB2'1. Das Programm sortiert automatisch auffällige Altersausreißer aus, um so mögliche Fehler bei den Messungen gering zu halten. Schließlich erhält man ein Modell, dass die Alter der gesamten Probe BB2'1 gegenüber der *distance from top*, inklusive der Fehlergrößen darstellt.

5 Ergebnisse

Aus den im Massenspektrometer gemessenen Isotopenverhältnissen konnte mit Hilfe der Altersgleichung die Alter der einzelnen Proben bestimmt werden. Hieraus konnte man mit der Tiefe der Bohrstellen das Wachstum durch das Verhältnis von Alter und *distance from top* (dft) darstellen. Diese Ergebnisse werden im Folgenden aufgeführt.

Die beiden nachfolgenden Tabellen (1 und 2) zeigen die Ergebnisse, die aus den Messungen mit dem Massenspektrometer ermittelt wurden. Tabelle 1 zeigt die Proben mit der *dft*, sowie die Mengenanteile an ²³⁸U und ²³²Th der Gesamtprobe, als auch die (²³⁴U/²³⁸U)- und die (²³⁰Th/²³⁸U)- Verhältnisse. Dazu sind die jeweiligen 2 σ -Fehler (±) angegeben.

Lab ID	Sample/ dft	²³⁸ U [µg/g]	2σ-Fehler ±	²³² Th [ng/g]	2σ-Fehler ±	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	2σ-Fehler ±	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	2σ-Fehler ±
FG1	0.5 cm	0.5325	0.0036	5.134	0.035	1.6035	0.0009	1.7178	0.0020
FG2	2 cm	0.2815	0.0021	8.272	0.062	1.8593	0.0034	2.0487	0.0049
FG3	3 cm	0.5658	0.0034	22.447	0.137	1.4975	0.0026	1.6415	0.0038
FG4	5.9 cm	0.8743	0.0075	5.677	0.049	1.5180	0.0007	1.6723	0.0023
FG5	10.5 cm	0.8868	0.0057	24.834	0.160	1.5283	0.0020	1.6911	0.0030
FG6	14.2 cm	0.8312	0.0060	21.848	0.158	1.5318	0.0018	1.6947	0.0029
FG7	20 cm	0.9150	0.0057	12.115	0.075	1.5521	0.0011	1.7224	0.0021
FG11	0.2 cm	0.3875	0.0023	35.357	0.213	1.5195	0.0062	1.5994	0.0074
FG12	0.25 cm	0.4120	0.0026	53.111	0.341	1.5240	0.0089	1.6265	0.0108
FG13	4.8 cm	0.5553	0.0032	3.934	0.022	1.5393	0.0007	1.7042	0.0019
FG14	7.1 cm	0.8164	0.0056	5.195	0.036	1.5294	0.0007	1.6903	0.0019
FG15	6.9 cm	0.6938	0.0062	2.487	0.022	1.5161	0.0006	1.6615	0.0020
FG16	16.5 cm	0.8940	0.0053	41.304	0.244	1.5572	0.0033	1.7273	0.0047
FG17	21.4 cm	0.8187	0.0048	12.352	0.072	1.5584	0.0012	1.7323	0.0023

Tabelle 1: Ergebnisse aus den Messungen mit dem Massenspektrometer mit der distance from top (dft), den Intensitäten an ²³²Th und ²³⁸U und den Isotopenverhältnissen sowie den jeweiligen 2σ-Fehler

Tabelle 2 zeigt die unkorrigierten und die durch die Detrituskorrektur korrigierten Alter, die sich aus den Isotopenverhältnissen mit Hilfe der Altersgleichung (Gleichung 4) berechnen lassen, sowie den jeweiligen 2σ -Fehlern. Zusätzlich zeigt sie das initiale ($^{234}U/^{238}U$)-Verhältnis mit den entsprechenden 2σ -Fehlern (±).

Lab ID	age uncorrected [ka]	2σ-Fehler ±	age corrected [ka]	2σ-Fehler ±	(²³⁴ U/ ²³⁸ U) initial	2σ-Fehler ±
FG1	331.769	1.781	331.663	2.082	2.5386	0.0080
FG2	336.472	2.296	336.218	4.776	3.2194	0.0253
FG3	409.325	3.551	408.896	+ 9,5191/ - 8,6815	2.5774	0.0360
FG4	415.126	4.151	415.058	4.323	2.6711	0.0206
FG5	424.607	3.501	424.323	+ 8,2069/ - 7,3087	2.7494	0.0341
FG6	422.269	3.428	422.003	7.318	2.7498	0.0321
FG7	423.002	3.403	422.871	4.755	2.8209	0.0225
FG11	321.612	2.026	320.486	9.581	2.2834	0.0258
FG12	342.856	2.343	341.313	+ 18,0252/ - 15,2819	2.3730	0.0508
FG13	421.073	3.584	421.002	4.051	2.7695	0.0194
FG14	419.946	3.681	419.882	3.933	2.7315	0.0189
FG15	400.758	3.468	400.720	3.618	2.5989	0.0152
FG16	419.716	3.552	419.258	+ 12,3237/ - 11,2588	2.8191	0.0535
FG17	425.604	3.746	425.457	5.427	2.8552	0.0260

Tabelle 2: Ergebnisse aus den Messungen mit dem Massenspektrometer mit den unkorrigierten und korrigierten Altern und dem initialen ²³⁴U/²³⁸U- Verhältnis, sowie die jeweiligen Fehlergrößen

Tabelle 3 zeigt die gemessenen Aktivitätsverhältnisse von ²³⁰Th zu ²³²Th, welche relevant sind, um die detritische Kontamination durch ²³⁰Th zu beurteilen. Man erkennt man, dass in allen gemessenen Bohrlagen eine gewisse detritische Kontamination vorliegt. Daher wurde bei allen Messwerten die Alter mit der konventionellen Weise korrigiert. Wie man anhand von Tabelle 2 erkennen kann, ist der Unterschied zwischen korrigierten und unkorrigierten nicht auffällig groß. Hierbei muss jedoch erwähnt werden, dass bei Bohren der Proben darauf geachtet wurde in den hellen Lagen zu bleiben, die im Gegensatz zu den dunkleren

Lagen weniger durch Detritus kontaminiert sind. Über die gesamte Probe BB2'1 dürfte die detrtische Kontamination demnach viel größer ausfallen. Die 2σ -Fehler steigen jedoch, wie schon im Kapitel zur Detrituskorrektur erwähnt, stark an (Tabelle 2).

Lab ID	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	2 sigma error	2 sigma error [%]	Lab ID	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	2 sigma error	2 sigma error [%]
FG1	563,5	0,6	0,10%	FG11	55,0	0,1	0,12%
FG2	219,9	0,3	0,14%	FG12	39,4	0,0	0,12%
FG3	130,5	0,1	0,10%	FG13	761,1	0,7	0,09%
FG4	814,9	1,1	0,14%	FG14	840,5	0,8	0,10%
FG5	190,6	0,2	0,09%	FG15	1467,0	1,8	0,12%
FG6	203,6	0,2	0,09%	FG16	117,8	0,1	0,09%
FG7	411,3	0,4	0,09%	FG17	363,0	0,3	0,09%

Tabelle 3: Im Massenspektrometer gemessene Aktivitätsverhältnisse von ²³⁰Th/²³²Th, sowie die jeweiligen 2σ-Fehler

Abbildung 10 zeigt die Stellen in BB2'1 an denen gebohrt und Proben entnommen wurden. Die roten Bereiche stellen ungefähr das Ausmaß der einzelnen Bohrstellen dar. Dazu zeigt sie die korrigierten Alter mit Fehlergrößen der entsprechenden Entnahmestellen. Die Probeentnahmestellen wurden verteilt über die gesamte Probe gewählt, um möglichst viele Alter der Probe abzudecken. Es wurden insgesamt drei Topalter gemessen (FG1, FG11 und FG12), um so mögliche Unterschiede in den verschieden gewachsenen Teilen der Probe zu erkennen. Sie weisen alle mit 320,49 ka bis 341,31 ka unterschiedliche Alter auf. Auch FG15 wurde wie FG12 von der rechten "Herzhälfte" entnommen, um einen Vergleich mit der linken Hälfte ziehen zu können.



Abbildung 10: Bohrstellen (rot) der einzelnen Proben des BB2'1 mit den gemessenen, korrigierten Altern

Der Altersunterschied von FG15 zu FG12 ganz oben auf der rechten Seite beträgt insgesamt 59,41 ka bei einem Tiefenunterschied von 6,65 cm. Auf der linken Seite beträgt der Altersunterschied von FG14, welches eine bei einer ähnlichen Tiefe wie FG15 entnommen wurde, zu FG1 insgesamt 88,22 ka bei einem Tiefenunterschied von 6,6 cm. Daraus ergibt sich für die rechte Seite eine Wachstumsgeschwindigkeit von 1,119 μ m/a und für die linke Seite 0,748 μ m/a. Für die gesamte Probe würde sich von dem ältesten Alter von FG17 mit 425,46 ka bis zum jüngsten Alter FG11 mit 320,49 ka bei einem Tiefenunterschied von 21,2 cm eine Wachstumsgeschwindigkeit von 2,02 μ m/a ergeben.



Abbildung 11: Darstellung der distance from top gegen Alter, rot: korrigiertes, von StalAge interpoliertes Alter, grün: von StalAge interpolierte 2σ-Fehler, blau: gemessene, korrigierte Alter, schwarz: gemessene, korrigierte 2σ-Fehler

Abbildung 11 zeigt die korrigierten von StalAge interpolierten Alter [ka] mit den zugehörigen interpolierten 2σ -Fehlern. Diese sind gegen die dft [mm] dargestellt. Wie zu erkennen ist, gliedert sich das Wachstum des BB2'1 in zwei unterschiedliche Phasen. Die ersten vier Messpunkte bei einer Tiefe von 0,2 – 2 cm dft fallen mit Altern von 320,49 ka bis 341,31 ka in die Wachstumsphase des MIS 9. Diese sind durch einen deutlich erkennbaren Hiatus von den anderen Messpunkten, die bei einer Tiefe von 3 – 21,4 cm dft mit Altern von 408,9 ka bis 425,46 ka alle in die Wachstumsphase des MIS 11 fallen, getrennt.

Insgesamt wurden 14 gemessene Alter der Proben des BB2'1 verwendet, um das Altersmodell zu berechnen. Für die vier Alter, die in das MIS 9 fallen wurde, ein eigenes Modell erstellt, sowie für die zehn Alter, die in das MIS 11 fallen. Der Grund hierfür war, dass StalAge Hiaten nicht so gut darstellen kann, weswegen die Wachstumsphasen einzeln modelliert wurden. In Abbildung 11 wurden die von StalAge berechneten Werte zusammengefasst. Erwähnenswert hierbei ist, dass FG15, welcher ins MIS 11 fällt, von StalAge als zu starker Ausreißer herausgelöscht und somit nicht in die Berechnung des Modells mit einfloss. Er ist in Abbildung 11 in der Wachstumsphase des MIS 11 durch ein deutlich jüngeres Alter erkennbar.

6 Diskussion und Interpretation

Aus den gewonnenen Ergebnissen lassen sich Vermutungen über das Wachstum von BB2'1 schließen. Im Folgenden wird der Ablauf des Wachstums mittels der vorhandenen Daten diskutiert. Hierzu werden auch mögliche Schlussfolgerungen gezogen, welche Bedingungen den Ablauf des Wachstums zu welcher Zeit beeinflussten. Schließlich werden andere Klimaarchive der MIS 9 und 11 zum Vergleich herangezogen und es wird versucht das Wachstum des BB2'1 in einen globalen, klimatischen Kontext einzuordnen.

Die MIS werden hierbei genauer in ihren Unterstufen betrachtet. Wie bereits erwähnt und wie auch in Abbildung 4 (Railsback et al., 2015) zu erkennen, werden die einzelnen marinen Isotopenstadien in Unterstufen unterteilt. In Fall von MIS 11 und 9 findet diese Unterteilung in die Unterstufen a bis e statt. Hierbei markieren b und d jeweils die kühleren Phasen der Interglaziale, während a, c und e die wärmeren und damit feuchteren Zeitabschnitte der Interglaziale abbilden.

6.1 Der BB2'1 im MIS 9

Das MIS 9 umfasste ungefähr die Zeit von 335-280 ka vor heute (Regattieri et al., 2018). Es wird wie bereits erwähnt in fünf Unterstufen unterteilt. Die erste und älteste Unterstufe MIS 9e macht nach Railsback et al. (2015) ungefähr die Zeit von 335-318 ka vor heute aus. Da keine Probe ein jüngeres Alter aufweist, ist sie die einzig relevante Unterstufe des MIS 9 für diese Arbeit.

Abbildung 12 zeigt das nach dem StalAge Skript erstellte Altersmodell für die Proben, die ins MIS 9 fallen. Während die Proben FG1 und FG2 (schwarz) eindeutig innerhalb des errechneten Altersmodells liegen, fällt auf, dass FG11 (blau) und FG12 (orange) aus diesem Modell herausfallen. FG12 fällt deutlich älter, FG11 deutlich jünger aus. Anhand von Abbildung 10 erkennt man, dass diese beiden Proben, sowie FG1, alle aus dem obersten Bereich der Probe entnommen wurden. FG12 von der rechten "Herzhälfte", die anderen beiden von der linken Seite.



Abbildung 12: Altersmodell nach StalAge für die Messpunkte des MIS 9; FG11 (blau), FG12 (orange), FG1 und FG2 (schwarz), die grüne Kurve zeigt das korrigierte Alter, die roten Kurven zeigen die Fehlergrößen

Obwohl sie alle aus einer ähnlichen Tiefe entnommen wurden, weisen sie doch sehr unterschiedlich Alter auf. Grund hierfür könnten verschiedene Tropfquellen sein, die das Wachstum des BB2'1 bedingten. Dies könnte man auch aus der Form des BB2'1 ableiten. Wie schon zuvor erwähnt, könnte die Ausbildung der Herzform daran liegen, dass das Speläothem um eine undurchdringbare Schicht herum gewachsen ist. Hierbei könnten zwei verschiedene Tropfquellen das Wachstum auf beiden Seiten darum herum bedingt haben. Während die eine Tropfquelle das Wachstum der rechten Seite auslöste, passierte das Gleiche mit einer anderen Tropfquelle auf der linken Seite.

Diese Tropfquellen könnten in unterschiedlicher Menge und Geschwindigkeit Kalzit in die Höhle befördert haben. Dadurch könnte das Wachstum an beiden Stellen unterschiedlich schnell abgelaufen sein, was die Altersinversion von FG12 erklären würde. Auch die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten sprechen dafür. Wie zuvor schon erwähnt begann das MIS 9 etwa 335 ka vor heute. Damit fällt das gemessene Alter von FG12 knapp ins MIS 10, kann aber im Bereich des 2σ-Fehlers dem MIS 9e zugeordnet werden. Da das MIS 9 im Gegensatz zu MIS 10 durch wärmeres und feuchteres Klima geprägt ist, spricht dies dafür, dass FG12 tatsächlich im Fehlerbereich ins MIS 9e fällt. Betrachtet man die Probe BB2'1 genauer, fällt auf, dass die Lagen von der linken Seite nahtlos zu denen in der rechten Seite übergehen und sie wie zusammenhängende Lagen aussehen. Das unterstützt die Vermutung, dass beide Seiten in die gleiche Wachstumsphase fallen.

Auch FG11 auf der linken Seite könnte durch eine weitere, dritte Tropfquelle entstanden sein. Bei Betrachtung des BB2'1 fällt auf, dass auf der linken Seite sehr weit oben ebenfalls eine sehr schwach ausgeprägte Herzform zu erkennen ist. Auch die einzelnen Lagen folgen leicht dieser Form. Da diese Form erst so weit oben entstanden ist, liegt die Vermutung nahe, dass diese Tropfquelle erst sehr viel später entstanden, ist als die anderen beiden. Eine dritte Tropfquelle würde die Entstehung dieser Form und auch das abweichende Alter von FG11 erklären. Betrachtet man jedoch erneut den Fehlerbereich, der auch bei FG11 hoch ist, könnte auch dieses zeitlich gesehen in die gleiche Wachstumsphase wie die anderen Messpunkte fallen. Das würde bedeuten, dass die unterschiedlichen Tropfquellen zur gleichen Zeit aktiv waren.



Abbildung 13: Wachstumsphasen des BB2'1, dargestellt als Alter [ka] gegen dft [mm] mit Unterteilung in die Unterstufen der MIS nach Railsback et al., 2015; MIS 9e als gelber Bereich, MIS 11a als grauer Bereich, MIS 11c als roter Bereich, MIS 11e als blauer Bereich, MIS 10 als Bereich zwischen 9e und 11a

Abbildung 13 verdeutlich nochmals, dass die gesamte Wachstumsphase des MIS 9 in das MIS 9e fällt, also dem frühsten Stadium des MIS 9. Das hängt damit zusammen, dass, wie auch in Abbildung 2 zu erkennen ist, gerade zu Beginn eines Interglazials, die Temperaturen

und Treibhausgasgehälter stark ansteigen und recht früh ihren Höhepunkt erreichen. Im Falle des MIS 9 ist das Maximum im MIS 9e erreicht. Mit diesem Anstieg an Temperatur, steigt auch der Wassergehalt in der Atmosphäre und es kommt zu vielen Niederschlägen, weshalb nur in dieser Phase Wachstum verzeichnet wurde.

6.2 Der BB2'1 im MIS 10

Das MIS 10 macht nach Railsback et al. (2015) etwa die Zeit von 365-335 ka vor heute aus, also genau die Zeit zwischen dem Ende des MIS 11a und dem Beginn des MIS 9a. Die Unterteilung des MIS 10 findet normalerweise in drei Unterstufen statt, doch sie wird für diese Arbeit nicht berücksichtigt. Grund hierfür ist, dass in einem Glazial kein oder nur sehr wenig Wachstum zu erwarten ist.

Zwischen dem tiefsten Messpunkt des MIS 9 und dem höchsten Messpunkt des MIS 11 liegt nur 1 cm Unterschied. Daraus lässt sich schließen, dass zwischen den Interglazialen gar kein oder so gut wie kein Wachstum stattgefunden hat. Dies hängt damit zusammen, dass das Wachstum der Speläotheme stark von der Wasserverfügbarkeit abhängt. Nur wenn ausreichend Wasser in die Höhle sickert, kann es zur Ausfällung von Kalzit und der Bildung von Speläothemen kommen. Während des kühleren Glazials MIS 10 herrschten global niedrigere Temperaturen, wodurch mehr Wasser in den großen Eisschilden der Erde gespeichert war. Daher war in der Atmosphäre weniger Wasser verfügbar und es kam zu weniger Niederschlägen, weswegen damit auch das Wachstum stark gehemmt war. Abbildung 13 zeigt, dass zwei Messpunkte (FG2 und FG12) knapp ins MIS 10 fallen, aber im Bereich ihres 2σ-Fehlers beide dem MIS 9e zugeordnet werden können. Die klimatischen Gegebenheiten eines Glazials sprechen dafür, dass beide Messpunkte ins MIS 9e fallen und im MIS 10 sehr wahrscheinlich kein Wachstum stattgefunden hat. Anhand von Abbildung 10 erkennt man zudem, dass zwischen FG3, welches noch ins MIS 11 fällt und FG2, welches schon im MIS 9 liegt, mehrere dunkle Lagen liegen. Diese sind vermutlich stark mit detritsichem Material kontaminiert. Dieses lagert sich vermehrt ab, wenn weniger Niederschlagswasser in die Höhle gelangt und somit weniger Wasserflüsse es abtransportieren können.

6.3 Der BB2'1 im MIS 11

Das MIS 11 umfasst nach Railsback et al. (2015) die Zeit von 430-365 ka vor heute. Die wärmeren und feuchteren Phasen des MIS 11 werden wie folgt untergliedert: MIS 11e ca. 430-420 ka vor heute, MIS 11c ca. 417-395 ka vor heute und MIS 11a ca. 390-365 ka vor heute.



Abbildung 14: Altersmodell nach StalAge für die Messpunkte des MIS 11; FG15 (orange), alle anderen Messpunkte (schwarz), die grüne Kurve zeigt das korrigierte Alter, die roten Kurven zeigen die Fehlergrößen

Auch im Altersmodell für das MIS 11 ist eine eindeutige Altersinversion sichtbar. FG15 (orange) weicht mit einem deutlich jüngeren Alter stark von der Trendlinie ab. Auch FG15 wurde von der rechten Seite des BB2'1 entnommen, wie auf Abbildung 10 zu erkennen ist. Dies würde die Theorie unterstreichen, dass das Wachstum der rechten Seite durch eine andere Tropfquelle bedingt ist. Wie bereits erwähnt, ist auch die Wachstumsgeschwindigkeit der rechten Seite höher. Vergleicht man FG15 mit FG14, welches von der linken Seite aus einer sehr ähnlichen Tiefe entnommen wurde, fällt auf, dass FG15 deutlich jünger ausfällt. Auch FG3 welches auf der linken Seite 4cm weiter oben entnommen wurde, ist mit seinen 408,9 ka immer noch älter als FG15 mit 400,72 ka. Hieraus könnte man ableiten, dass das

Wachstum der rechten Hälfte deutlich später einsetzte als das auf der linken Hälfte. Das könnte wiederum darauf hindeuten, dass die Tropfquelle der rechten Seite später entstanden ist und dadurch ein schnelleres Wachstum bedingte.

Doch aufgrund der großen Fehlerspanne von FG12 und der Tatsache, dass zwischen den beiden Messpunkten auf der rechten Seite keine weiteren Proben datiert wurden, ist es schwierig hierzu eine Aussage zu treffen. FG12 könnte in seinem Fehlerbereich auch deutlich älter ausfallen, wodurch die Wachstumsgeschwindigkeiten doch ähnlich wären. Geht man jedoch, wie zuvor erwähnt, jedoch aufgrund der Anordnung der Lagen davon aus, dass FG12 ins MIS 9 fällt, wäre die Wachstumsgeschwindigkeit auf der rechten Seite sogar noch höher. Der Fehlerbereich von FG15 fällt auch nicht besonders hoch aus, was es schwieriger macht die rechte und linke Seite der gleichen Wachstumsphase zuzuordnen.

Das makroskopische Aussehen der einzelnen Lagen spricht dafür, dass das Wachstum auf beiden Seiten gleichzeitig stattfand. Die gemessen Alter sprechen jedoch dagegen. Sie deuten auf unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten und damit für unterschiedliche Tropfwasserverfügbarkeit auf beiden Seiten der Probe hin.

Man erkennt anhand von Abbildung 13, dass das Wachstum im MIS 11 hauptsächlich in den Unterstufen e und c stattfand, also sehr früh im MIS 11. Das lässt darauf schließen, dass im frühen Stadium des MIS 11 mehr Niederschlagswasser in der Bleßberghöhle zur Verfügung stand als später. Im MIS 11a kam es zu keinem Wachstum. Wie bereits erwähnt und wie es auch im MIS 9 der Fall war, liegt das daran, dass vor allem im Frühstadium der Interglaziale die klimatischen Gegebenheiten für das Wachstum gegeben sind. Die Temperaturen sind zu dieser Zeit am höchsten, weshalb auch am meisten Niederschlag fällt.

6.4 Vergleich mit anderen Klimaarchiven

In Abbildung 15 und 16 werden die Wachstumsphasen des BB2'1 in Bezug zu anderen Klimaarchiven dargestellt. Der "LR04 stack" von Lisiecki und Raymo (2005) stellt den benthischen δ^{18} O-Gehalt von 57 global verteilten Probeentnahmestellen dar. Der benthische δ^{18} O-Gehalt von beispielsweise Foraminiferen spiegelt den δ^{18} O-Gehalt des Meerwassers wider (Lisiecki und Raymo, 2005). Dieser wiederum spiegelt das globale Eisvolumen wider. Da global gesehen Niederschlagswasser gespeichert in Wolken vom Äquator zu den Polen transportiert wird, sammelt sich an den Polen isotopisch leichteres Wasser mit mehr ¹⁶O als ¹⁸O. Das liegt daran, dass das schwerere ¹⁸O früher abregnet. So sammelt sich im Glazial leichteres Wasser in den Eisschilden und das Meerwasser ist somit isotopisch schwerer. Daher lässt ein hoher benthischer δ^{18} O-Gehalt auf ein Glazial zurückschließen. So spiegelt die Variabilität von benthischem δ^{18} O auch die Variabilität von marinen Isotopenstadien wider.

Cheng et al. (2016) untersuchten den δ^{18} O-Gehalt von Speläothemen in der Sanboa Höhle in Zentralchina. Aus diesem konnten sie Rückschlüsse auf die Stärke des asiatischen Monsuns ziehen, da der δ^{18} O-Gehalt von Speläothemen den δ^{18} O-Gehalt von Niederschlagswasser widerspiegelt (Cheng et al., 2016). Starke Regenfälle haben niedrige δ^{18} O-Gehalte zur Folge (*amount effect*) und ein Monsun ist durch sehr starke Regenfälle gekennzeichnet. Daher lässt ein hoher δ^{18} O-Gehalt in Speläothemen auf einen schwachen Monsun schließen. Da stärkere Monsunereignisse bei wärmeren Temperaturen auftreten, lassen niedrige δ^{18} O-Gehalte auf ein Interglazial schließen. So kann auch die Variabilität der MIS rekonstruiert werden.

Die Studie von Landwehr et al. (2011) untersuchte die δ^{18} O-Gehalte eine Kalzitgangs in der Höhle Devil's Hole im südlichen Nevada. Der δ^{18} O-Gehalt von Niederschlagswasser nimmt mit Entfernung vom Meer ab (Kontinentaleffekt). Das liegt daran, dass isotopisch schweres Wasser mit mehr ¹⁸O früher abregnet. Im Kalzitgang gemessene δ^{18} O-Gehalte, die relativ hoch sind, lassen also auf mehr Niederschlag und höhere Temperaturen zurückschließen.

Aus Erhebungen des antarktischen Eisbohrkerns Dome C konnten Jouzel et al. (2007) über das gemessene Deuterium die antarktischen Temperaturunterschiede rekonstruieren. Diese geben direkten Aufschluss über vergangene klimatische Schwankungen. Auch Petit et al.

(1999) arbeiteten mit einem antarktischen Eisbohrkern (Vostock). Aus diesem konnten sie den atmosphärischen CO_2 - und CH_4 - Gehalt rekonstruieren. Treibhausgase geben auch Rückschlüsse auf das vergangene Klima, da ihr Anstieg in der Atmosphäre aus gestiegenen Temperaturen folgt. Ihre Messungen reichen jedoch nur ca. 415-420 ka vor heute zurück. Daher wurde Abbildung 15 um die rekonstruierten atmosphärischen CO_2 – Gehalte von Siegenthaler et al. (2005) erweitert, die ebenfalls mit dem Eisbohrkern Dome C gearbeitet haben.

Schließlich wird zum Vergleich noch eine Studie zu einem Stalagmit aus der Höhle Søylegrotta, Mo i Rana im nördlichen Norwegen herangezogen (Berstad et al., 2002). Hier wurde ebenfalls punktuell das Alter bestimmt und die einzelnen Wachstumsphasen des SG92-2 dargestellt.



Abbildung 15: Klimaarchive des MIS 11 (von oben nach unten): benth. δ^{18} O-Gehalt (lila, Lisiecki und Raymo, 2005), δ^{18} O-Gehalt aus der Sanboa-Höhle (grün, Cheng et al., 2016), δ^{18} O-Gehalt aus der Devil's Hole (rosa, Landwehr et al., 2011), antarkt. ΔT (türkis, Jouzel et al., 2007), atm. CH₄-Gehalt (pink, Petit et al., 1999), atm. CO₂-Gehalt (hellgrün, Petit et al., 1999; Siegenthaler et al., 2005), Wachstumsphasen des BB2'1 aus der Bleßberghöhle (grüne Punkte), Wachstumsphasen des SG92-2 aus der Höhle Søylegrotta, Mo i Rana (blaue Punkte, Berstad et al., 2002); MIS 11a als grauer Bereich, MIS 11c als roter Bereich, MIS 11e als blauer Bereich

Die erste Wachstumsphase des BB2'1 beginnt im MIS 11e (430-420 ka) vor etwa 425,46 ka. Der Beginn dieser Phase im MIS 11e ist durch ein starkes Wachstum gekennzeichnet (Abbildung 15). FG17 fällt bei einer dft von 21,4 cm ins MIS 11e, sowie FG14 bei einer Tiefe von 7,1 cm. In dieser Periode ist der Stalagmit also um 14,3 cm gewachsen. Das macht den Großteil der Probentiefe aus. Auch in Abbildung 10 wird dies nochmal deutlich, wenn man die Lage der beiden Bohrstellen auf der Probe betrachtet. Es ist demnach die Phase mit dem meisten Wachstum. Daraus lässt sich schließen, dass vor allem im MIS 11e viel Niederschlag im Gebiet der Bleßberghöhle gefallen sein muss. Auch die resultierenden Wachstumsgeschwindigkeiten sprechen dafür. Über die gesamte Probe fällt die Wachstumsgeschwindigkeit mit über 2 μ m/a deutlich höher aus als von den beiden Hälften mit jeweils 1,1 μ m/a und 0,7 μ m/a. Daher muss gerade der ältere Teil der Probe schnell gewachsen sein, was auf deutlich erhöhte Niederschlagswasserverfügbarkeit hindeutet.

Vergleicht man das MIS 11e mit den anderen Klimazeitreihen aus Abbildung 15 fällt auf, dass in fast allen Archiven deutliche Anzeichen, die auf den Beginn eines Interglazials hindeuten, zu verzeichnen ist. Die Temperaturen in der Antarktis steigen stark an (Jouzel et al., 2007) und nur etwas zeitversetzt sinkt der benthische δ^{18} O-Gehalt (Lisiecki und Raymo, 2005) und der atmosphärische CO₂ – Gehalt steigt (Siegenthaler et al., 2005). Mit den steigenden Temperaturen und den damit steigenden Niederschlägen, kommt es in der Bleßberghöhle zu einem starken Wachstum des BB2'1. Es fällt auf, dass vor allem im Frühstadium des MIS 11 ausreichend Niederschlagswasser verfügbar war. Die δ^{18} O-Gehalte von Cheng et al. (2016) verzeichnen in dieser Periode jedoch zunächst einen starken Anstieg. Das wird damit erklärt, dass es zu Beginn des MIS11 zum Abschmelzen der großen Eisschilde kam, was eine Kälteanomalie in den Ozeanen und damit schwächere Monunereigenisse zur Folge hatte. Die δ^{18} O-Gehalte von Landwehr et al. (2011) steigen in dieser Zeit zwar auch an, zu einem starken Anstieg kommt es jedoch erst im MIS 11c. Das könnte damit zusammenhängen, dass die starke Zunahme von Niederschlägen weiter im Landesinneren erst etwas zeitversetzt eintrat.

Betrachtet man die Wachstumsphasen des Stalagmiten SG92-2 aus der norwegischen Höhle Søylegrotta, Mo i Rana (Berstad et al., 2002), fällt auf, dass dieser im MIS 11e noch gar kein Wachstum verzeichnete. Davor wurde sein letztes Wachstum im MIS 13 vor etwa 470 ka verzeichnet. Darauf folgt ein Wachstumsstopp, der erst im MIS 11c endet. Berstad et al. entdeckten einige Hiaten in der Wachstumsphase im MIS 11 des SG92-2, was sie damit begründen, dass das Klima in Norwegen im MIS 11 nur periodisch feucht war. Demnach wäre anzunehmen, dass im MIS 11e in Nordnorwegen nicht ausreichend Niederschlag fiel, damit der Stalagmit wachsen konnte. Die Ursache für das insgesamt spätere Einsetzten des Wachstums könnte daran liegen, dass der nordeuropäische Raum später auf klimatische Änderungen reagiert als der mitteleuropäische Raum, sodass erst später im Interglazial ausreichend Niederschlagswasser für das Wachstum verfügbar war.

Auch in MIS 11c verzeichnet der BB2'1 Wachstum. Es ist nicht mehr so stark wie zuvor im MIS 11e, was darauf hindeutet, dass im Laufe des MIS 11 die Menge an Niederschlägen um das Gebiet der Bleßberghöhle abnahm. Die höchste Niederschlagsmenge fiel demnach im MIS 11e und reduzierte sich im MIS 11c. Der Übergang von 11e zu 11c scheint jedoch fließend zu sein und ohne größere Unterbrechungen stattgefunden zu haben. Demnach könnte auch im MIS 11d Wachstum stattgefunden haben. Wie zuvor erwähnt handelt es sich bei der Unterstufe d um eine kühlere Phase des Interglazials. Abbildung 4 zeigt jedoch, dass es sich mit etwa 3000 Jahren um eine sehr kurze Phase handelt, die auch nicht auffällig kühler war als 11e und 11c. Diese Phase scheint das Wachstum nicht beeinträchtigt zu haben.

Vergleicht man dazu die anderen Klimazeitreihen im MIS 11c fällt auf, dass alle dort ihren Höhepunkt erreichen. MIS 11c verzeichnet die höchsten antarktischen Temperaturen, die höchsten atmosphärischen Treibhausgaskonzentrationen und auch die gemessenen δ^{18} O-Werte des Benthals, aus der Sanboa Höhle und aus Devil's Hole deuten in jedem Fall am stärksten auf ein Interglazial hin. Auch das Wachstum des SG92-2 fängt im MIS 11c wieder an einzusetzen. Das passiert ungefähr zur gleichen Zeit als beim BB2'1 das letzte Wachstum im gesamten MIS 11 verzeichnet wird. Demnach ließ etwa zur gleichen Zeit die Niederschlagsmenge in Thüringen nach, als sie in Nordnorwegen zunahm. Mit einem Alter von etwa 400,72 ka wurde das letzte Wachstum des BB2'1 in MIS 11 verzeichnet. Danach setzte ein Wachstumsstopp ein, der erst im MIS 9 wieder unterbrochen wurde. Daraus lässt sich schließen, dass das Klima in Thüringen im MIS 11a deutlich trockener war. Grund hierfür könnte die Lage der Bleßberghöhle sein. Wie zuvor schon erwähnt, liegt sie im Einflussbereich von ozeanischem und kontinentalem Klima, was sie anfällig für Einflüsse beider Klimate macht (Breitenbach et al., 2019). Das Klima im MIS 11a in Thüringen könnte demnach vor allem durch kontinentales Klima geprägt worden sein, weshalb nicht genug Niederschlag für das Wachstum von BB2'1 fiel.

Der SG92-2 wächst im MIS 11a noch weiter bis etwa 384 ka. Zu dieser Zeit wurde sein letztes Wachstum im MIS 11 verzeichnet. Seine Wachstumsphase ist also deutlich kürzer als die des BB2'1, was an den nur periodisch feuchten Bedingungen in Nordnorwegen liegen könnte. Auch fast alle anderen Klimasignale deuten darauf hin, dass das Interglazial sich dem Ende neigt. Nur die δ^{18} O-Gehalte von Chang et al. verzeichnen im MIS 11a noch einen leichten Rückgang, was auf stärkere Monsunereignisse hindeutet. Dies könnte man jedoch mit den schwankenden Temperaturen, die von Jouzel et al. in 11a gemessen wurden, begründen. Auch der atmosphärische CH₄ – Gehalt schwankt im MIS 11a etwas zeitversetzt zu der antarktischen Temperatur.



Abbildung 16: Klimaarchive des MIS 9 (von oben nach unten): benth. δ^{18} O-Gehalt (lila, Lisiecki und Raymo, 2005), δ^{18} O-Gehalt aus der Sanboa-Höhle (grün, Cheng et al., 2016), δ^{18} O-Gehalt aus der Devil's Hole (rosa, Landwehr et al., 2011), antarkt. ΔT (türkis, Jouzel et al., 2007), atm. CH₄-Gehalt (pink, Petit et al., 1999), atm. CO₂-Gehalt (hellgrün, Petit et al., 1999; Siegenthaler et al., 2005), Wachstumsphasen des BB2'1 aus der Bleßberghöhle (grüne Punkte), Wachstumsphasen des SG92-2 aus der Höhle Søylegrotta, Mo i Rana (blaue Punkte, Berstad et al., 2002); MIS 9e als gelber Bereich, MIS 10 als Bereich rechts von MIS 9e

Bei Betrachtung von Abbildung 16 fällt auf, dass die nach dem Hiatus ersten gemessenen Alter des BB2'1 noch im MIS 10 liegen. Wie zuvor schon erwähnt, könnte man sie jedoch im Bereich der Fehlergrößen dem MIS 9e zuordnen. Der erste Messpunkt nach dem Hiatus des SG92-2 liegt jedoch eindeutig in MIS 10. Demnach muss zumindest temporär in Nordnorwegen im Glazial MIS 10 ausreichend Niederschlagswasser gefallen sein, damit der Stalagmit wachsen konnte. Der Zeitpunkt dieses Wachstumsereignisses liegt auch im MIS 10b (etwa 355-345 ka vor heute), welches ein wärmerer Abschnitt des Glazials war. Dies könnte die Verfügbarkeit von Tropfwasser erklären. Die Hauptwachstumsphase beider Stalagmiten liegt jedoch im MIS 9e. Wobei die Wachstumsphase des BB2'1 etwas früher einsetzte und auch etwas früher endete. Auch die Wachstumsdaten im MIS 9 sprechen also dafür, dass der nordeuropäisch Raum etwas später auf klimatische Änderungen zu reagieren scheint. Das Wachstum im MIS 9 im BB2'1 zeichnet sich aus einer Folge von hellen, kalzitischen Lagen aus, was auf ein kontinuierliches Wachstum hindeutet. Die gleiche Beobachtung machten auch Berstad et al., was darauf hindeutet, dass das Klima in Nordnorwegen und Thüringen im MIS 9e dauerhaft feucht gewesen sein muss. Der Vergleich mit den anderen Klimaarchiven unterstützt diese Vermutung. In fast allen Zeitreihen wird im MIS 9e das Maximum der Werte erreicht, die für ein Interglazial und damit wärmeres und feuchteres Klima sprechen. Schon vor Beginn des MIS 9e fängt die antarktische Temperatur an stark zu steigen. Der benthische δ^{18} O-Gehalt fängt parallel an zu sinken und der δ^{18} O-Gehalt des Klazitgangs in Devil's Hole fängt parallel an zu steigen. Der δ^{18} O-Gehalt der Speläotheme in der Sanboa Höhle fängt zunächst erst an zu steigen, bis er mit Beginn des MIS 9e auch stark absinkt. Das liegt vermutlich erneut an der Kälteanomalie in den Meeren, die durch das Abschmelzen des Eises auftritt. Auch die Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre fangen etwas zeitversetzt im MIS 9e auch an zuzunehmen. All das unterstreicht die Annahme, dass im MIS 9e sehr warmes und feuchtes Klima geherrscht hat, welches für das kontinuierliche Wachstum des BB2'1 und des SG92-2 sorgte. Nach dem MIS 9e jedoch wurde bei keinem der beiden Stalagmiten noch weiteres Wachstum verzeichnet. Das spricht dafür, dass im weiteren Verlauf des MIS

9 kein so feuchtes Klima mehr in Thüringen und Nordnorwegen herrschte, sodass Wachstum stattfinden konnte. Auch die Klimasignale der anderen Archive schwächen nach dem MIS 9e ab.

Die gemessenen Alter des BB2'1 ermöglichen es lediglich die einzelnen Wachstumsphasen zeitlich einzuordnen. Sie können mit den Wachstumsphasen anderer Speläotheme, wie dem SG92-2, und den Forschungen zu klimatischen Entwicklungen dieser Zeit von anderen Klimaarchiven verglichen werden. So können jedoch nur Vermutungen über die zu dieser Zeit vorherrschenden klimatischen Bedingungen um die Bleßberghöle gestellt werden. Für genauere klimatische Rekonstruktionen wären isotopische Analysen des BB2'1 nötig, um diese mit isotopischen Analysen anderer Klimaarchive zu vergleichen.

Es können jedoch eindeutig zwei Wachstumsphasen festgemacht werden. Die erste beginnt im MIS 11e und endet im MIS 11c. Die zweite Phase findet im MIS 9e statt. Insgesamt deutet der Vergleich mit den andere Klimaarchiven darauf hin, dass das Wachstum des BB2'1 an die globalen klimatischen Veränderungen gekoppelt war. Das Wachstum fand in den wärmsten und feuchtesten Perioden der beiden MIS statt.

7 Fazit

Das Wachstum des BB2'1 scheint durch unterschiedliche Tropfquellen bedingt gewesen zu sein. Die Anordnung der Lagen des Stalagmits sprechen dafür, dass diese Tropfquellen gleichzeitig aktiv waren und das Wachstum auf beiden Hälften gleichzeitig stattfand. Die einzelnen gemessenen Alter widersprechen jedoch dieser Vermutung und sprechen eher dafür, dass das Wachstum auf beiden Seiten zu unterschiedlichen Zeiten und unterschiedlich schnell abgelaufen ist. Daher können zu dem genauen Ablauf des Wachstums nur Vermutungen aufgestellt werden. Die dritte Tropfquelle, die den obersten Teil der linken Hälfte nochmals trennt, scheint jedoch eindeutig später aktiv geworden zu sein.

Die ²³⁰Th/U-Datierung ermöglichte es die Wachstumsphasen des BB2'1 zeitlich dem MIS 11e-11c und dem MIS 9e zuzuordnen. Das Wachstum kann nur stattfinden, wenn ausreichend warme und feuchte klimatische Bedingungen in den Interglazialen herrschen. So gibt die zeitliche Einordnung des Wachstums Aufschluss über die Verfügbarkeit von Tropfwasser in der Höhle und spiegelt die Phasen wider, in denen ausreichend Niederschlag in der Umgebung fiel. Während dem MIS 11 war die Phase, in welcher am meisten Niederschlag um die Bleßberghöhle fiel, das MIS 11e. Auch im MIS 11c fiel noch ausreichend Niederschlag für das Wachstum. Das MIS 11d, welches als kühlere Phase gilt. sorgte nicht für eine Wachstumsunterbrechung. Es war zu kurz und die Abkühlung nicht ausgeprägt genug, sodass immer noch ausreichend Niederschlagswasser vorhanden war. Im weiteren Verlauf des MIS 11 fand kein Wachstum mehr statt, da sich durch die abkühlenden Bedingungen nicht mehr ausreichend Niederschlag bildete. Auch im MIS 9 fand das Wachstum in der frühen Phase des MIS statt, nur im MIS 9e. Hier wurden die höchsten Temperaturen und damit auch die größten Niederschlagsmengen erreicht, wodurch der BB2'1 wachsen konnte. Auch im weiteren Verlauf des MIS 9 fiel nicht mehr ausreichend Niederschlag um die Bleßberghöhle, damit weiteres Wachstum stattfinden konnte.

Der Vergleich mit anderen globalen Klimaarchiven zeigt, dass das Wachstum immer dann stattfand, als die Signale dieser Archive zunahmen oder sich auf ihrem Maximum befanden. Das Klima in Thüringen war demnach an globale, klimatische Änderungen gekoppelt und reagierte sehr früh auf diese. Genauere Aussagen über das Klima, um die Bleßberghöhle zu treffen ist schwierig, da nur mit anderen Klimaarchiven verglichen wurde. Um das Wachstum zeitlich exakter einzuordnen und klimatische Änderungen wie die Temperaturund Niederschlagsentwicklung zu untersuchen, wäre auch ein Vergleich mit den isotopischen Analysen des BB2'1 nötig, was jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit lag.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zerfallsreihe von ²³⁸ U zu ²³⁰ Th mit jeweiligen Halbwertszeiten, verändert nach
Scholz und Hoffmann, 20084
Abbildung 2: Die MIS der letzten 800.000 Jahre benthisher δ^{18} O-Gehalt und atm. CO ₂ -
Gehalt, MIS 11-9 rot markiert, verändert nach Yin und Berger, 20126
Abbildung 3: Atmosphärischer CH4- und CO2-Gehalt des MIS 9 verglichen mit
Maximalwerten aus dem vorindustriellen Holozän (rot) aus Ruddimann, 20077
Abbildung 4: Unterstufen der MIS 11-9, verändert nach Railsback et al., 20158
Abbildung 5: Lage der Bleßberghöhle als roter Stern in Europa (bearbeitet nach StepMap,
2017) (links); Lage der Bleßberghöhle als roter Stern in Südthüringen aus Breitenbach
et al., 2019 (rechts)9
Abbildung 6: Scan der Probe BB2'111
Abbildung 7: Proben auf der Heizplatte beim Eindampfen13
Abbildung 8: Aufbau der Säulenchemie mit Harz (gelb) in den Säulen14
Abbildung 9: MC-ICP-MS von Thermo Fischer Scientific im geowissenschaftlichen Institut
an der JGU Mainz15
Abbildung 10: Bohrstellen (rot) der einzelnen Proben des BB2'1 mit den gemessenen,
korrigierten Altern21
Abbildung 11: Darstellung der distance from top gegen Alter, rot: korrigiertes, von StalAge
interpoliertes Alter, grün: von StalAge interpolierte 2σ -Fehler, blau: gemessene,
korrigierte Alter, schwarz: gemessene, korrigierte 2σ-Fehler
Abbildung 12: Altersmodell nach StalAge für die Messpunkte des MIS 9; FG11 (blau), FG12
(orange), FG1 und FG2 (schwarz), die grüne Kurve zeigt das korrigierte Alter, die roten
Kurven zeigen die Fehlergrößen24
Abbildung 13: Wachstumsphasen des BB2'1, dargestellt als Alter [ka] gegen dft [mm] mit
Unterteilung in die Unterstufen der MIS nach Railsback et al., 2015
Abbildung 14: Altersmodell nach StalAge für die Messpunkte des MIS 11; FG15 (orange),
alle anderen Messpunkte (schwarz), die grüne Kurve zeigt das korrigierte Alter, die roten
Kurven zeigen die Fehlergrößen27
Abbildung 15: Klimaarchive des MIS 11 (von oben nach unten): benth. δ^{18} O-Gehalt (lila,
Lisiecki und Raymo, 2005), δ^{18} O-Gehalt aus der Sanboa-Höhle (grün, Cheng et al.,
2016), δ^{18} O-Gehalt aus der Devil's Hole (rosa, Landwehr et al., 2011), antarkt. Δ T (türkis
Jouzel et al., 2007), atm. CH ₄ -Gehalt (pink, Petit et al., 1999), atm. CO ₂ -Gehalt (hellgrün,
Petit et al., 1999; Siegenthaler et al., 2005), Wachstumsphasen des BB2'1 aus der

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse aus den Messungen mit dem Massenspektrometer mit der distance
from top (dft), den Intensitäten an ²³² Th und ²³⁸ U und den Isotopenverhältnissen sowie
den jeweiligen 2σ-Fehler18
Tabelle 2: Ergebnisse aus den Messungen mit dem Massenspektrometer mit den
unkorrigierten und korrigierten Altern und dem initialen ²³⁴ U/ ²³⁸ U- Verhältnis, sowie die
jeweiligen Fehlergrößen19
Tabelle 3: Im Massenspektrometer gemessene Aktivitätsverhältnisse von ²³⁰ Th/ ²³² Th, sowie
die jeweiligen 2σ-Fehler20

10 Literaturverzeichnis

- Augustin, L., Barbante, C., Barnes, P. R., Barnola, J. M., Bigler, M., Castellano, E. und M. Zucchelli, (2004). Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. Nature, 429, 623-628.
- Berstad, I. M., Lundberg, J., Lauritzen, S. E. und H. C. Linge, (2002). Comparison of the climate during marine isotope stage 9 and 11 inferred from a speleothem isotope record from Northern Norway. Quaternary Research, 58(3), 361-371.
- Błaszczyk, M., Hercman, H., Pawlak, J. und J. Szczygieł, (2021). Paleoclimatic reconstruction in the Tatra Mountains of the western Carpathians during MIS 9–7 inferred from a multiproxy speleothem record. Quaternary Research, 99, 290-304.
- Boyd, M., (2015). Speleothems from warm climates: holocene records from the Caribbean and Mediterranean regions (Doctoral dissertation, Department of Physical Geography, Stockholm University).
- Breitenbach, S. F., Plessen, B., Waltgenbach, S., Tjallingii, R., Leonhardt, J., Jochum, K. P., Meyer, H., Goswami, B., Marwan, N. und D. Scholz, (2019). Holocene interaction of maritime and continental climate in Central Europe: New speleothem evidence from Central Germany. Global and Planetary Change, 176, 144-161.
- Brennan, C. E., Meissner, K. J., Eby, M., Hillaire-Marcel, C. und A. J. Weaver, (2013). Impact of sea ice variability on the oxygen isotope content of seawater under glacial and interglacial conditions. Paleoceanography, 28(3), 388-400.
- Budsky, A., Scholz, D., Wassenburg, J. A., Mertz-Kraus, R., Spötl, C., Riechelmann, D. F., Gibert, L., Jochum, K. P. und M. O. Andreae, (2019). Speleothem δ13C record suggests enhanced spring/summer drought in south-eastern Spain between 9.7 and 7.8 ka–A circum-Western Mediterranean anomaly?. The Holocene, 29(7), 1113-1133.
- Cheng, H., Edwards, R. L., Sinha, A., Spötl, C., Yi, L., Chen, S., Kelly, M., Kathayat, G., Wang, X., Li, X., Kong, X., Wang, Y., Ning, Y. Und H. Zhang, (2016). The Asian monsoon over the past 640,000 years and ice age terminations. nature, 534(7609), 640-646.

- Dorale, J. A., Edwards, R. L., Alexander, E. C., Shen, C. C., Richards, D. A. und H. Cheng, (2004). Uranium-series dating of speleothems: current techniques, limits, & applications. In Studies of cave sediment (pp. 177-197). Springer, Boston, MA.
- Dorsten, I., Hülsmann, T. und A. Hüser, (2007). Das Herbstlabyrinth-Adventhöhle-System– Neue Forschungsergebnisse aus der größten hessischen Höhle. Jahrbuch des nassauischen Vereins für Naturkunde, 127, 103-130.
- Dreybrodt, W., (1999). Chemical kinetics, speleothem growth and climate. Boreas, 28(3), 347-356.
- DWD, (2022). Wetterstation Meiningen, Thüringen. Deutscher Wetterdienst. https://www.dwd.de/DE/leistungen/kvo/thueringen.html. (Zugriff: 07.02.2022).

Fairchild, I. J., Frisia, S., Borsato, A. und A. F. Tooth, (2006). Speleothems.

- Fairchild, I. J. und E. A. McMillan, (2007). Speleothems as indicators of wet and dry periods. International Journal of Speleology, 36(2), 2.
- Fairchild, I. J. und A. Baker, (2012). Speleothem science: from process to past environments (Vol. 3). John Wiley & Sons.
- Goldstein, S. J. und C. H. Stirling, (2003). Techniques for measuring uranium-series nuclides: 1992–2002. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 52(1), 23-57.

Gross, J. H., (2006). Mass spectrometry: a textbook. Springer Science & Business Media.

Henderson, G. M., (2006). "Caving in to new chronologies." Science 313.5787: 620-622.

Hoffmann, D. L., Prytulak, J., Richards, D. A., Elliott, T., Coath, C. D., Smart, P. L. und D. Scholz, (2007). Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS. International Journal of Mass Spectrometry, 264(2-3), 97-109.

- Hoffmann, D. L. (2008). 230Th isotope measurements of femtogram quantities for U-series dating using multi ion counting (MIC) MC-ICPMS. International Journal of Mass Spectrometry, 275(1-3), 75-79.
- Ivanovich, M. und R. S. Harmon, (1992). Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences. 2.
- Jaffey, A. H., Flynn, K. F., Glendenin, L. E., Bentley, W. T., und A. M. Essling, (1971). Precision measurement of half-lives and specific activities of U 235 and U 238. Physical review C, 4(5), 1889.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minister, B., Nouet, J., Barnola, J. M., Chapellaz, J., Fischer, H., Gallet, J. C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Leuthi, D., Oerter, H., Parrenin, F.,, Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selom, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stocker, T. F., Tison, J. L., Werner, M. Und E. W. Wolff, (2007). Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. science, 317(5839), 793-796.
- Kaufmann, G., (2003). "Stalagmite growth and palaeo-climate: the numerical perspective." Earth and Planetary Science Letters 214.1-2: 251-266.
- Kostygov, S. A., Kandiano, E. S. und H. A. Bauch, (2010). Reconstruction of deep-water conditions in the North Atlantic during MIS 9 based on benthic foraminiferal assemblages. Oceanology, 50(3), 397-407.
- Landwehr, J. M., Sharp, W. D., Coplen, T. B., Ludwig, K. R. und I. J. Winograd, (2011). The chronology for the δ18O record from Devils Hole, Nevada, extended into the mid-Holocene. US Geological Survey Open-File Report, 1082(5).
- Lang, N. Und E. W. Wolff, (2011). Interglacial and glacial variability from the last 800 ka in marine, ice and terrestrial archives. Climate of the Past, 7(2), 361-380.
- Lisiecki, L. E. und M. E. Raymo, (2005). A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic δ18O records. Paleoceanography, 20(1).

- Loutre, M. F. und A. Berger, (2003). Marine Isotope Stage 11 as an analogue for the present interglacial. Global and planetary change, 36(3), 209-217.
- Meyer, M. C., Cliff, R. A., Spötl, C., Knipping, M. und A. Mangini, (2009). Speleothems from the earliest Quaternary: Snapshots of paleoclimate and landscape evolution at the northern rim of the Alps. Quaternary Science Reviews, 28(15-16), 1374-1391.
- McDermott, F., (2004). "Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review." Quaternary Science Reviews 23.7-8 (2004): 901-918.
- Peel, M. C., Finlayson, B. L. und T. A. McMahon, (2007). Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. Hydrology and earth system sciences, 11(5), 1633-1644.
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Benders, M., Chapellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E. und M. Stievenard,(1999).
 Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. Nature, 399(6735), 429-436.
- Regattieri, E., Zanchetta, G., Isola, I., Bajo, P., Perchiazzi, N., Drysdale, R. N., Boschi, C., Hellstrom, J. C., Francke, A. und B. Wagner (2018). A MIS 9/MIS 8 speleothem record of hydrological variability from Macedonia (FYROM). Global and planetary change, 162, 39-52.
- Railsback, L. B., Gibbard, P. L., Head, M. J., Voarintsoa, N. R. G. und S. Toucanne, (2015). An optimized scheme of lettered marine isotope substages for the last 1.0 million years, and the climatostratigraphic nature of isotope stages and substages. Quaternary Science Reviews, 111, 94-106.
- Richards, D. A. und J. A. Dorale, (2003). Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 52(1), 407-460.
- Ruddiman, W. F. (2007). The early anthropogenic hypothesis: Challenges and responses. Reviews of Geophysics, 45(4).

- Scholz, D. und D. L. Hoffmann, (2008). "230Th/U-dating of fossil corals and speleothems." E&G Quaternary Science Journal 57.1/2: 52-76.
- Scholz, D. und D. L. Hoffmann, (2011). StalAge–An algorithm designed for construction of speleothem age models, Quat. Geochronol., 6, 369–382.
- Scholz, D., Tolzmann, J., Hoffmann, D. L., Jochum, K. P., Spötl, C., & D. F. Riechelmann (2014). Diagenesis of speleothems and its effect on the accuracy of 230Th/U-ages. Chemical Geology, 387, 74-86.
- Siegenthaler, U., Stocker, T. F., Monnin, E., Luthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J. M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V. und J. Jouzel, (2005). Stable carbon cycle climate relationship during the Late Pleistocene. Science, 310(5752), 1313-1317.
- StepMap, (2017). Europa Flüße 16:9. StepMap GmbH. https://www.stepmap.de/karte/europa-fluesse-16-9-ymMq9t6CIL (Zugriff: 07.02.2022).
- Wieser, M. E. und J. B. Schwieters, (2005). The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. International Journal of Mass Spectrometry, 242(2-3), 97-115.
- Wong, C. I. und D. O. Breecker, (2015). Advancements in the use of speleothems as climate archives. Quaternary Science Reviews, 127, 1-18.
- Yin, Q. Z. und A. Berger, (2012). Individual contribution of insolation and CO2 to the interglacial climates of the past 800,000 years. Climate dynamics, 38(3), 709-724.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Denis Scholz für die Idee meiner Arbeit und die Möglichkeit diese bei ihm in der Arbeitsgruppe zu schreiben, bedanken.

Ich bedanke mich auch bei meiner Zweitgutachterin Dr. Dana Riechelmann, die mir mit Literaturverweisen und Tipps für meine Arbeit geholfen hat.

Dann bedanke ich mich auch bei Marissa Großkopf für die Einarbeitung in das Chemielabor.

Auch möchte ich mich bei Viktoria Blumrich bedanken, dafür, dass sie mir eine Einführung in die Arbeit mit der Neptune gab und dafür, dass sie meine beiden Probensätze an dieser auswertete.

Besonderer Dank gilt Jennifer Klose, die mich während der gesamten Arbeit betreute. Vielen Dank für die Betreuung beim Bohren der Proben und beim Arbeiten im Chemielabor, für die Unterstützung beim Schreiben der Arbeit und für das Korrekturlesen, sowie für das Beantworten all meiner Fragen.

Zuletzt bedanke ich mich noch bei Maxi, der immer für mich da ist.

Johannes Gutenberg-Universität Mainz Institut für Geowissenschaften

NameG	eier	Vorname	Florian
Matrikelnumme	r2744515		

Selbstständigkeitserklärung zur



Bachelorarbeit (§ 15, Abs. 9) Masterarbeit (§ 15, Abs. 9)

Ich erkläre ausdrücklich, dass es sich bei der von mir eingereichten schriftlichen Arbeit mit dem Titel

²³⁰Th/U-Datierung eines Speläothems der Marinen Isotopenstadien 9 und 11 aus

der Bleßberghöhle in Thüringen

um eine von mir selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasste Arbeit handelt.

Ich erkläre ausdrücklich, dass ich sämtliche in der oben genannten Arbeit verwendeten fremden Quellen, auch aus dem Internet (einschließlich Tabellen, Grafiken u. Ä.) als solche kenntlich gemacht habe. Insbesondere bestätige ich, dass ich ausnahmslos sowohl bei wörtlich übernommenen Aussagen bzw. unverändert übernommenen Tabellen, Grafiken u. Ä. (Zitaten) als auch bei in eigenen Worten wiedergegebenen Aussagen bzw. von mir abgewandelten Tabellen, Grafiken u. Ä. anderer Autorinnen und Autoren (Paraphrasen) die Quelle angegeben habe.

Ich erkläre hiermit weiterhin, dass die vorgelegte Arbeit zuvor weder von mir noch – soweit mir bekannt ist – von einer anderen Person an dieser oder einer anderen Hochschule eingereicht wurde.

Darüber hinaus ist mir bekannt, dass die Unrichtigkeit dieser Erklärung eine Benotung der Arbeit mit der Note "nicht ausreichend "zur Folge hat und dass Verletzungen des Urheberrechts strafrechtlich verfolgt werden können.

			T	/	
Datum	20.05.2022	Liptoroobrift	<i>T</i> .	(er	
Datum	.30.05.2022	Unterschimt		-	••••